

学校编码: 10384

学号: 20620061152032

分类号_____密级_____

UDC_____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

二氧化钛的制备、表征及光催化降解甲醛的 活性研究

Study on the preparation, characterization of TiO_2 and its
photocatalytic activity to the formaldehyde

叶 国 梁

指导教师姓名: 黎四芳 副教授

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- () 2. 不保密，适用上述授权。

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

半导体光催化剂近年以无选择性、深度氧化完全的优点在空气和水体中有机及无机污染物去除的环境修复领域中得到广泛的研究和应用,其被认为是最有前景及最有效的环境净化技术。甲醛作为室内空气主要污染物之一,其去除研究具有重要意义。

本文主要研究了 TiO_2 的制备、表征以及空气中甲醛的光催化降解。主要包括 TiO_2 的制备、各种表征手段、空气中甲醛光催化反应过程中的影响因素、光催化剂的重复利用和活化情况以及与其它不同方法制备的 TiO_2 的活性的比较。

本文采用一种新颖的方法制备出高催化活性的超细纳米 TiO_2 。探讨了其最佳的制备条件。同时,应用 XRD、BET、DSC、Raman、SEM、TEM、FT-IR、DRS 等表征手段对所制备的催化剂进行表征,对 TiO_2 晶型、比表面积、热力学性质、表面结构、表面形貌以及对光响应等物理化学性质进行分析测定。通过这些表征分析可以得出,本方法制备的 TiO_2 在无需煅烧的低温条件下已经具有较高锐钛矿型结晶度,相比目前其他低温制备方法,本方法操作简单,无需昂贵的设备。本文以甲醛为处理对象,研究了其水溶液及气相甲醛的光催化降解,系统地研究了 TiO_2 对气相甲醛的光催化氧化过程中各影响因素。同时,为了克服空气中甲醛浓度较低及催化剂回收利用等问题,本实验研究中将 TiO_2 负载到活性炭纤维 (ACF) 上,利用 ACF 的高比表面积和对甲醛的较强的吸附能力,将甲醛富集到催化剂表面,从而提高甲醛光催化氧化速率及降解率。所制备的 TiO_2/ACF 复合催化剂对甲醛的光催化降解可以达到 100%,较其它方法所制备的 TiO_2 催化剂具有更高的催化活性。同时,对重复性实验和条件实验的研究中发现,本研究所制备的催化剂具有比较稳定的催化活性,具有较强的应用性。

关键词: 光催化; 二氧化钛; 甲醛

Abstract

Semiconductor photocatalysis has been widely studied and applied recently in the environmental remediation field of removing organic and inorganic pollutants in the water and air because of its no selectivity and complete oxidation. It has been regarded as the most promising and efficient environmental purification technology. As one of the major indoor pollutants, the removing of indoor formaldehyde is of great significance.

The dissertation studied the preparation, characterization of TiO_2 and the degradation of air formaldehyde by photocatalytic oxidation process of TiO_2 . The research mainly included the preparation method, the characterization technique of TiO_2 photocatalyst, the series of factors on photocatalytic reaction process, the reuse of TiO_2 and its activation, and the comparison with different TiO_2 which were prepared in different ways were also explored.

A novel route to prepare ultrafine TiO_2 with high photocatalytic activity was studied in this thesis. And the optimal preparation condition was also discussed. XRD, BET, DSC, Raman, SEM, TEM, FT-IR and DRS were applied to characterize the crystallinity, BET surface areas, thermodynamics property, surface structure, morphology, the response to the UV-vis light and other physico-chemical properties of TiO_2 . According to the characterization, it can be concluded that the high crystalline nano-anatase TiO_2 was formed at a low temperature without further calcination at high temperature. Comparing with other low temperature preparation method, this method was simple and the expensive equipment was no necessary. The photodegradation of gaseous and liquid formaldehyde was studied, especially the gaseous formaldehyde, the series of factors on photocatalytic reaction process to the gaseous formaldehyde has been investigated systematically. To resolve the problems of low-level formaldehyde gas and the recycle use of TiO_2 , in this research TiO_2 was loaded onto activated carbon fiber (ACF) which has high specific surface and strong absorption capability to formaldehyde, to enrich the formaldehyde to the catalysis surface, accelerated the photocatalytic rate and degradation ratio of formaldehyde. It

can be concluded that the photodegradation ratio of the prepared TiO_2/ACF catalyzer to formaldehyde can achieved 100% under a certain condition of humidity, velocity of flow, initial concentration. Comparing with other TiO_2 prepared in different methods, it showed higher photocatalytic activity. Repeated experiments and condition experiments showed stable catalytic activity of the prepared TiO_2/ACF .

Key Words: Photocatalysis; TiO_2 ; Formaldehyde

目 录	
第一章 文献综述	1
1.1 前言	1
1.2 TiO ₂ 光催化的基本原理	1
1.2.1 TiO ₂ 光生电子与空穴的转移	1
1.2.2 TiO ₂ 光催化反应原理	3
1.2.3 TiO ₂ 光催化反应步骤	4
1.3 影响光催化活性的因素	5
1.3.1 晶体结构的影响	5
1.3.2 晶格缺陷的影响	6
1.3.3 晶粒尺寸的影响	7
1.3.4 TiO ₂ 表面结构的影响	7
1.3.5 光源与光强的影响	8
1.4 TiO ₂ 光催化剂的制备方法及其固定化	8
1.4.1 传统 TiO ₂ 的制备	8
1.4.2 TiO ₂ 的制备与其它技术的结合	10
1.4.3 TiO ₂ 的改性	11
1.4.4 纳米晶 TiO ₂ 低温制备技术	12
1.4.5 TiO ₂ 的固定化技术	13
1.5 光催化的应用及光催化降解甲醛的研究进展	14
1.5.1 TiO ₂ 光催化剂的应用	14
1.5.2 TiO ₂ 光催化降解甲醛的机理	15
1.5.3 TiO ₂ 光催化降解甲醛的研究进展	16
1.6 光催化剂的失活与再生	19
1.6.1 TiO ₂ 光催化剂的失活	19
1.6.2 TiO ₂ 光催化剂的再生	21
1.7 光催化技术的优势及存在的问题	23
1.8 本文研究的意义及主要内容	24
第二章 纳米晶二氧化钛的制备、表征及活性研究	25

2.1 前言	25
2.2 实验部分	26
2.2.1 化学试剂及原材料	26
2.2.2 实验仪器	26
2.2.3 纳米二氧化钛的制备工艺	27
2.2.4 表征仪器说明及使用参数介绍	28
2.2.5 纳米二氧化钛的光催化性能评价	31
2.2.6 分析方法	32
2.3 结果与讨论	33
2.3.1 纳米晶二氧化钛的表征	33
2.3.2 低温制备原理理论分析	47
2.3.3 纳米二氧化钛制备条件中各影响因素的考察	49
2.4 小结	55
第三章 光催化净化空气中甲醛的研究	57
3.1 前言	57
3.2 实验部分	58
3.2.1 化学试剂及原材料	58
3.2.2 实验仪器	59
3.2.3 纳米二氧化钛的制备工艺	59
3.2.4 二氧化钛在 ACF 上负载	60
3.2.5 TiO ₂ /ACF 的表征	60
3.2.6 空气中甲醛的光催化氧化评价	61
3.3 结果与讨论	62
3.3.1 TiO ₂ /ACF 的表征	62
3.3.2 空白实验	63
3.3.3 气体流速对光催化降解甲醛效率的影响	64
3.3.4 空气湿度对光催化降解甲醛效率的影响	65
3.3.5 初始浓度对光催化降解甲醛效率的影响	67
3.3.6 负载量对光催化活性的影响	68

3.3.7 TiO ₂ /ACF 催化剂的重复利用情况.....	69
3.3.8 不同 TiO ₂ /ACF 催化剂光催化活性的比较.....	71
3.4 小结	72
第四章 结论.....	73
参考文献.....	75
攻读硕士学位期间发表的学术论文	87
致 谢.....	88

Contents

Chapter 1 Literature review	1
1.1 Preface	1
1.2 Principle of TiO₂ photocatalytic reaction	1
1.2.1 Transfer of electron-hole in TiO ₂	1
1.2.2 Principle of TiO ₂ photocatalytic reaction	3
1.2.3 Step of TiO ₂ photocatalytic reaction	4
1.3 Factors affecting the photocatalytic activity	5
1.3.1 Effect of the crystalline structure	5
1.3.2 Effect of the crystal lattice deficiency	6
1.3.3 Effect of the crystalline size	7
1.3.4 Effect of TiO ₂ surface structure	7
1.3.5 Effect of the source and intensity of the lamp	8
1.4 Methods to prepare TiO₂ and its immobilization	8
1.4.1 Traditional preparation of TiO ₂	8
1.4.2 Combination of traditional preparation of TiO ₂ and other technology	10
1.4.3 Modification of TiO ₂	11
1.4.4 Low temperature preparation of nanocrystalline TiO ₂	12
1.4.5 Immobilization of TiO ₂	13
1.5 Application of TiO₂ in photocatalysis and its development in photodegradation of formaldehyde	14
1.5.1 Application of TiO ₂ photocatalyst	14
1.5.2 Mechanism of TiO ₂ photodegradation of formaldehyde	15
1.5.3 Development of TiO ₂ photodegradation of formaldehyde	16
1.6 Deactivation and regeneration of photocatalyst	19
1.6.1 Deactivation of TiO ₂ photocatalyst	19
1.6.2 Regeneration of TiO ₂ photocatalyst	21
1.7 Advantage of photocatalysis technology and its defect	23
1.8 Research contents and its significance	24

Chapter 2 Study on the preparation, characterization of TiO₂ and its activity	25
2.1 Preface	25
2.2 Experimental section	26
2.2.1 Materials	26
2.2.2 Experiment apparatus	26
2.2.3 Preparation technics of nano TiO ₂	27
2.2.4 Instrument illumination and operating parameter introduction	28
2.2.5 Photocatalytic evaluation of TiO ₂	31
2.2.6 Analytical method	32
2.3 Results and discussion	33
2.3.1 Characterization of TiO ₂	33
2.3.2 Theory analysis of the low-temperature preparation principle	47
2.3.3 Inverstigation of factors on preparation conditions	49
2.4 Conclusion	55
Chapter 3 Studies on photocatalysis of air formaldehyde	57
3.1 Preface	57
3.2 Experimental section	58
3.2.1 Materials	58
3.2.2 Experiment apparatus	59
3.2.3 Preparation technics of nano TiO ₂	59
3.2.4 Loading of TiO ₂ on ACF	60
3.2.5 Characterization of TiO ₂ /ACF	60
3.2.6 Evaluation of photocatalytic oxidation of formaldehyde in the air	61
3.3 Results and discussion	62
3.3.1 The characterization of TiO ₂ /ACF	62
3.3.2 Blank experiments	63
3.3.3 Effect of flow velocity on the photocatalytic degradation ratio of formaldehyde	64

3.3.4 Effect of humidity on the photocatalytic degradation ratio of formaldehyde	65
3.3.5 Effect of initial concentration on the photocatalytic degradation ratio of formaldehyde	67
3.3.6 Effect of loading on the photocatalytic degradation ratio of formaldehyde	68
3.3.7 Reuse of TiO ₂ /ACF	69
3.3.8 Comparison of different photocatalysts	71
3.4 Conclusion	72
Chapter 4 Conclusion	73
References	75
Publications	87
Acknowledgement	88

第一章 文献综述

1.1 前言

光催化反应是利用光能进行物质转化的一种方式,是光和物质之间相互作用的多种方式之一,是物质在光和催化剂同时作用下所进行的化学反应。光催化是催化化学、光电化学、半导体物理、材料科学和环境科学交叉的新兴研究领域。环境和能源是 21 世纪人类面临和亟待解决的重大问题,光催化以其室温深度反应和可直接利用太阳能作为光源来驱动反应等独特性能而成为一种理想的环境污染治理技术和洁净能源生产技术。1972 年 A. Fujishima 和 K. Honada 在 n 型半导体 TiO_2 电极上发现了水的光催化分解作用。以此为契机,开始了多相催化研究的新纪元。20 世纪 80 年代以来, TiO_2 多相光催化在环境保护领域内对水和气相有机、无机污染物,特别是生物难降解的有毒有害物质的去除,提供了被认为是一种极具前途的环境污染深度净化技术。

光催化技术的核心是光催化剂,虽然已经证明许多半导体材料都具有光催化活性,但大部分半导体光催化剂(如 ZnO , WO_3 等)由于活性低,或易被光腐蚀等原因很难应用于实际。半导体 TiO_2 因其化学稳定性好、难溶、耐光腐蚀,加之无毒,成本低等优点而引起极大的关注,并被广泛应用于各种光催化氧化反应当中^[1-2]。

1.2 TiO_2 光催化的基本原理

1.2.1 TiO_2 光生电子与空穴的转移

TiO_2 的能带结构由充满电子的价带和空的导带构成,价带与导带间存在一定宽度的禁带,当能量足够高的光照射到 TiO_2 粒子表面时,粒子吸收光能使价带中的电子跃迁至导带从而产生电子-空穴对。与金属不同,由于 TiO_2 粒子的能带间缺少连续区域,电子-空穴对存在皮秒级的寿命^[3],这足以使光生电子和光生空穴经由禁带向来自溶液或气相且吸附在 TiO_2 表面的物种转移。空穴可以夺取

TiO₂ 颗粒表面被吸附物质或溶剂中的电子,使原本不吸收光的物质被活化并被氧化,而电子受体可以捕获催化剂表面的电子而被还原。因为在这一过程中,催化剂保持不变,电荷的转移是连续且放热的,所以 TiO₂ 的光催化也称为异质光催化或多相光催化。当 TiO₂ 吸收能量足够高的光子时,将产生电子-空穴对,电子-空穴对可通过体相复合、表面复合或把能量转移给吸附在表面的有机分子而失活,图 1-1 形象描述了电子-空穴对的产生与失活过程。电子-空穴对在电场作用下,向催化剂表面迁移,在迁移过程中可发生体相和表面复合而使电子-空穴对失活(图中路线 B 和 A);迁移到表面的电子可被电子受体捕获而失活(图中路线 C),同时电子受体被还原;而迁移到表面的空穴可捕获电子施体的电子而失活(图中路线 D),同时电子施体被氧化。对于电子和空穴来说,电荷迁移的速率和概率取决于各个导带和价带边的位置及吸附物种的氧化还原电位。热力学容许光催化氧化-还原反应能够发生的要求是:受体电势比 TiO₂ 导带电势要低,施体电势比 TiO₂ 价带电势要高。这样, TiO₂ 被激发所产生的光生电子或光生空穴才能转移给吸附的基态分子。

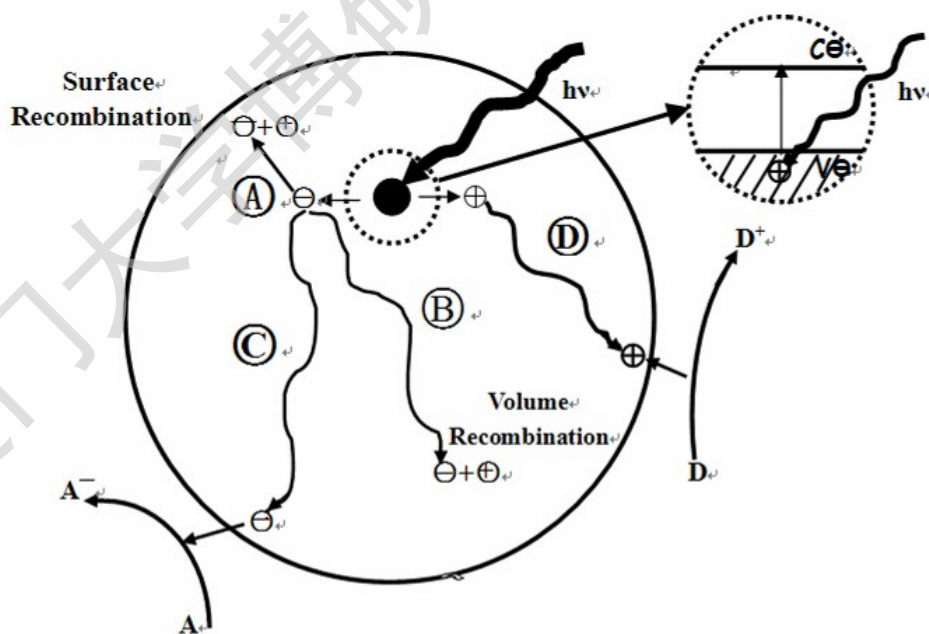


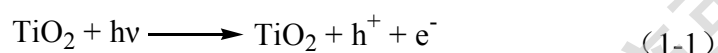
图 1-1 TiO₂ 光催化过程中电子-空穴的产生与失活示意图

Fig. 1-1 Schematic diagram of the birth and recombination of electron-hole in the photocatalysis process

1.2.2 TiO₂ 光催化反应原理

一般而言, TiO₂ 的光催化离不开空气和水溶液, 这是因为氧气或水分子与光生电子或光生空穴结合可产生化学性质极为活泼的超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和羟基自由基($\cdot\text{HO}$), 其反应历程如下^[4]。

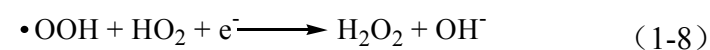
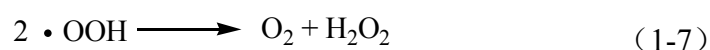
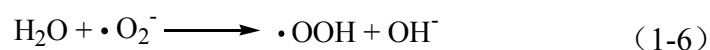
锐钛矿型 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 当波长小于或等于 387.5 nm 的光照射到 TiO₂ 表面后, TiO₂ 被激发产生电子-空穴对, 如果光生电子与光生空穴没有被电子受体或电子施体所捕获, 那么电子-空穴将重新复合, 放出热能。



当 TiO₂ 表面存在合适的俘获剂或表面缺陷态时, 电子与空穴的复合得到抑制, 并在表面发生氧化-还原反应。价带中的空穴是良好的氧化剂, 而导带中的电子是良好的还原剂, 大多数光催化氧化反应是直接或间接利用空穴的氧化能。在 TiO₂ 光催化剂中, 空穴具有很大的反应活性, 它与 TiO₂ 表面吸附的 H₂O 或 OH⁻ 离子反应生成具有更强氧化性的羟基自由基。



电子在 TiO₂ 光催化氧化空气中有害毒物过程中也起着重要作用^[5]。电子可与表面吸附的氧分子反应, 生成超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和 $\cdot\text{HO}_2$ 自由基, 进一步反应还可生成表面羟基自由基($\cdot\text{HO}$), 具体反应如下:



由上分析可知, TiO₂ 在光催化反应过程中可生成具有很强氧化活性的羟基自由基 ($\cdot\text{HO}$)、超氧离子自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和 $\cdot\text{HO}_2$ 自由基, 这些自由基能将各种有机

物直接氧化为 CO_2 和 H_2O 等无机小分子。

Anpo 等人^[6]用电子自旋共振谱 (ESR) 观察冷却至 77K 的丙炔加氢反应体系, 证实了体系中 $\cdot\text{HO}$ 的存在, 同时还观察到 Ti^{3+} 及其他一些含氧自由基的 ESR 信号。

1.2.3 TiO_2 光催化反应步骤

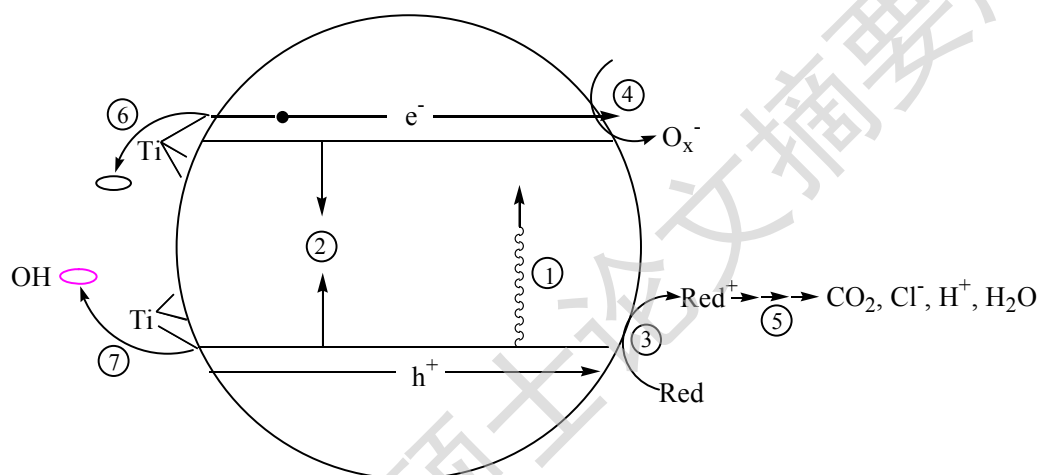


图 1-2 TiO_2 光催化反应基本原理及基元反应步骤示意图

Fig. 1-2 Schematic diagram of the principle and elementary reaction step in the photocatalysis reaction

光催化反应的机理如图 1-2 所示^[7], 根据其反应机理可以看出, TiO_2 光催化反应主要步骤包括: ① TiO_2 受光子激发后产生载流子-光生电子、空穴; ②载流子之间发生复合反应, 并以热或光能的形式将能量释放; ③由价带空穴诱发氧化反应; ④由导带电子诱发还原反应; ⑤发生进一步的热反应或催化反应 (如水解或与活性含氧物种反应); ⑥捕获导带电子生成 Ti^{3+} ; ⑦捕获价带空穴生成 Titanol 基团。这些过程已被激光脉冲光解实验所证实, 并给出了每一步的特征时间 (如图 1-3) ^[8-9]。

氧化还原反应由两个半反应组成: 氧化反应和还原反应, 反应速率由速率较慢的半反应所决定。

根据图 1-3 可以看出, 氧化物的电子还原反应 (ms) 大大慢于还原物的空穴

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库